

© EPODOC / EPO

PN - JP2001181386 A 20010703
 TI - COMPOSITION CATIONICALLY CURABLE BY ACTIVE ENERGY RAY
 FI - C08G65/18 ; C08G65/22 ; C09D4/00 ; C09D5/00&C ; C09D171/02
 PA - TOAGOSEI CO LTD
 IN - SASAKI YUTAKA; KATO HISAO; KURIYAMA AKIRA
 AP - JP19990372651 19991228
 PR - JP19990372651 19991228
 DT - I

*In desc say C-O bond
 outside scope of invention.*

© WPI / DERWENT

AN - 2001-539147 [60]
 TI - Active energy ray-cation-setting composition, quickly polymerizing with active energy ray for a short time
 AB - JP2001181386 NOVELTY - An active energy ray cation-setting composition comprises (A) oxetane compound and (B) a compound which initiates cation-polymerization by exposing to active energy ray.
 - DETAILED DESCRIPTION - An active energy ray cation-setting composition comprises (A) oxetane compound of formula (1-1) and (B) a compound which initiates cation-polymerization by exposing to active energy ray.
 - R1, R2 = H, F, 1-6C alkyl, 1-6C fluoroalkyl, allyl, aryl or furyl;
 - R3-R7 = H, 1-6C alkyl or 1-6C alkoxy.
 - USE - The composition is suitable for coatings, paints, film, sheet-form material, molding material and adhesives.
 - ADVANTAGE - The active energy ray-cation-setting type composition quickly polymerizes by exposing to active energy ray for a short time and has good adhesion.
 - (Dwg.0/0)
 IW - ACTIVE ENERGY RAY CATION SET COMPOSITION QUICK ACTIVE ENERGY RAY SHORT TIME
 PN - JP2001181386 A 20010703 DW200160 C08G65/18 007pp
 IC - C08G65/18 ; C08G65/22 ; C09D4/00 ; C09D5/00 ; C09D171/02
 MC - A02-A09 A05-H01 G02-A02B2 G02-A05 G03-B02E
 DC - A81 A82 G02 G03
 PA - (TOAG) TOA GOSEI CHEM IND LTD
 AP - JP19990372651 19991228
 PR - JP19990372651 19991228

© PAJ / JPO

PN - JP2001181386 A 20010703
 TI - COMPOSITION CATIONICALLY CURABLE BY ACTIVE ENERGY RAY
 AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide compositions cationically curable by active energy rays which are quickly polymerized by irradiation with active energy rays in a short period of time without using a compound having an oxirane ring.
 - SOLUTION: The compositions cationically curable by active energy rays comprise (A) an oxetane compound represented by the formula (wherein R1 and R2 are each a hydrogen atom, a fluorine atom, a 1-6C alkyl group, a 1-6C fluoroalkyl group, an allyl group, an aryl group or a furyl group; and R3-R7 are each a hydrogen atom, a 1-6C alkyl group or a 1-6C alkoxy group) and (B) a compound which initiates cationic polymerization by irradiation with active energy rays.
 I - C08G65/18 ; C08G65/22
 SI - C09D4/00 ; C09D5/00 ; C09D171/02
 PA - TOAGOSEI CO LTD
 IN - KATO HISAO; SASAKI YUTAKA; KURIYAMA AKIRA
 ABD - 20010511
 ABV - 200024
 AP - JP19990372651 19991228

1. The first part of the report
describes the general situation
of the country and the
main problems which are
facing it.

2. The second part of the report
describes the results of the
survey and the main findings
of the study.

3. The third part of the report
describes the main conclusions
of the study and the
recommendations which are
being made.

4. The fourth part of the report
describes the main findings
of the study and the
recommendations which are
being made.

5. The fifth part of the report
describes the main findings
of the study and the
recommendations which are
being made.

6. The sixth part of the report
describes the main findings
of the study and the
recommendations which are
being made.

7. The seventh part of the report
describes the main findings
of the study and the
recommendations which are
being made.

8. The eighth part of the report
describes the main findings
of the study and the
recommendations which are
being made.

9. The ninth part of the report
describes the main findings
of the study and the
recommendations which are
being made.

10. The tenth part of the report
describes the main findings
of the study and the
recommendations which are
being made.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-181386

(P2001-181386A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 65/18		C 0 8 G 65/18	4 J 0 0 5
65/22		65/22	4 J 0 3 8
// C 0 9 D 4/00		C 0 9 D 4/00	
5/00		5/00	C
171/02		171/02	
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-372651

(22) 出願日 平成11年12月28日 (1999. 12. 28)

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 加藤 久雄

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 佐々木 裕

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 栗山 晃

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

最終頁に続く

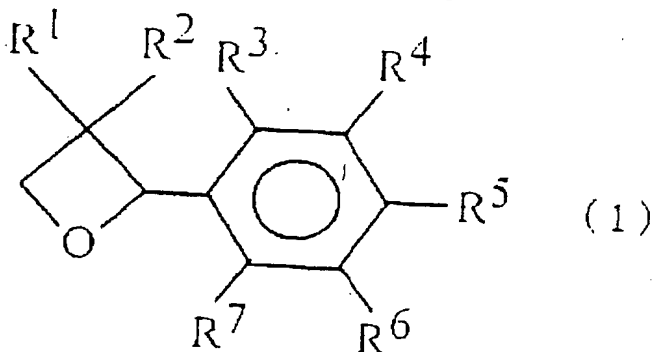
(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線カチオン硬化型組成物

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、オキシラン環を有する化合物を使用することなく、短時間の活性エネルギー線照射により、速やかに重合する活性エネルギー線カチオン硬化型組成物を提供することである。

【解決手段】下記式(1)で表されるオキセタン化合物(A)、および活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物(B)からなる活性エネルギー線カチオン硬化型組成物。

【化1】



(式中、R¹およびR²はそれぞれ水素原子、フッ素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基またはフリル

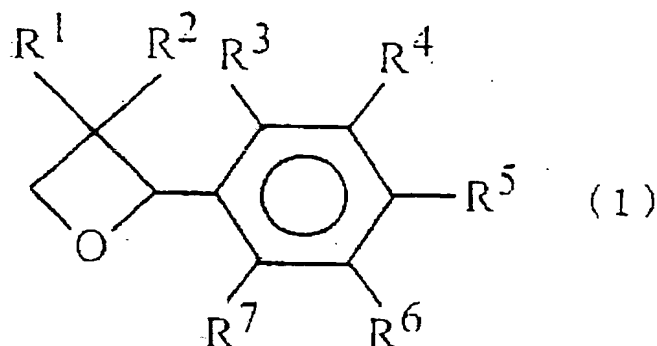
基を示す。R³～R⁷はそれぞれ水素原子、炭素数1～6個のアルキル基または炭素数1～6個のアルコキシ基を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表されるオキセタン化合物(A)、および活性エネルギー線の照射によりカチオン

重合を開始させる化合物(B)からなる活性エネルギー線カチオン硬化型組成物。

【化1】



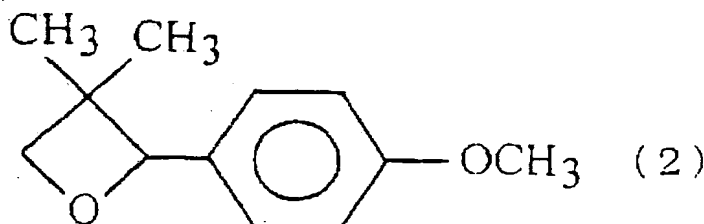
(式中、R¹およびR²はそれぞれ水素原子、フッ素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基またはフリル基を示す。R³～R⁷はそれぞれ水素原子、炭素数1～6個のアルキル基または炭素数1～6個のアルコキシ基を示す。)

【請求項2】前記成分(A)および前記成分(B)の他

に、さらに(C)オキセタン環を有する化合物を含む請求項1記載の活性エネルギー線カチオン硬化型組成物。

【請求項3】前記成分(A)が下記式(2)で表される2-(4-メトキシフェニル)-3,3-ジメチルオキセタンである、請求項1または請求項2記載の活性エネルギー線カチオン硬化型組成物。

【化2】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は活性エネルギー線カチオン硬化型組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術およびその問題点】4員環状エーテルであるオキセタン環を重合性官能基として有するオキセタン化合物を用いた場合の光硬化速度は、3員環状エーテルであるオキシラン環を有するエポキシ樹脂の光硬化速度と比較して速いものの、アクリル系の活性エネルギー線ラジカル重合との比較では、遥かに遅いことが知られている。このため、オキセタン環の様な環状エーテルを重合性基とする光硬化型樹脂は、良好な耐熱性、接着性および耐薬品性を有しているが、速やかな光硬化が必要な用途に使用することが困難であった。オキセタン化合物の光硬化速度を速くする方法として特許公報第2679586号に記載された方法が公知の事実として存在する。しかし、該方法は、オキセタン環を有する化合物と活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物以外に、分子中に1個以上のオキシラン環を

有する化合物を必須成分とするものであり、オキシラン環を有する化合物を使用せずに、速やかな光硬化が必要な用途にオキセタン化合物を使用することは困難であった。

【0003】

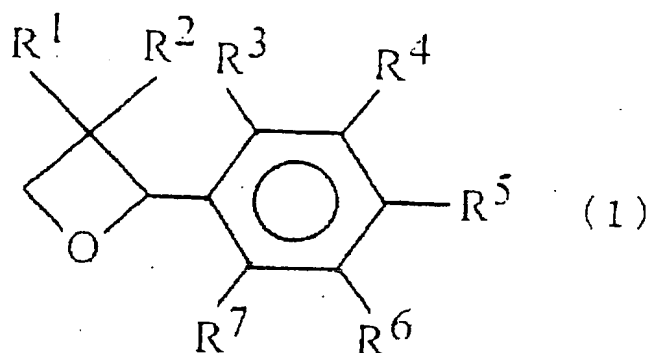
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、オキシラン環を有する化合物を使用することなく、短時間の活性エネルギー線照射により速やかに重合する活性エネルギー線カチオン硬化型組成物を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定な構造であるオキセタン化合物を使用することで上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記式(1)で表されるオキセタン化合物(A)および活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物(B)からなる活性エネルギー線カチオン硬化型組成物である。

【0005】

【化3】



【0006】(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ水素原子、フッ素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基またはフリル基を示す。 $R^3 \sim R^7$ はそれぞれ水素原子、炭素数1～6個のアルキル基または炭素数1～6個のアルコキシ基を示す。)以下、本発明について、さらに詳しく説明する。

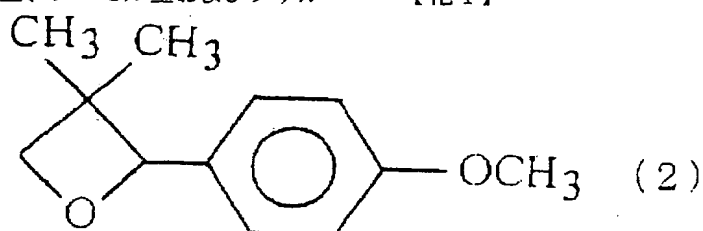
【0007】

【発明の実施の形態】本発明における(A)オキセタン化合物は前記式(1)で表される化合物であり、前記式(1)における R^1 および R^2 はそれぞれ水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル

基等の炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基またはフリル基を示す。また、 $R^3 \sim R^7$ はそれぞれ水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～6個のアルコキシ基を示す。前記オキセタン化合物の中でも、得られる組成物の硬化速度の面から、下記式(2)で表される2-(4-メトキシフェニル)-3,3-ジメチルオキセタンが好ましい。

【0008】

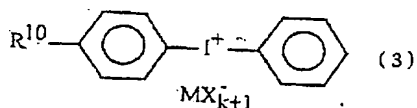
【化4】



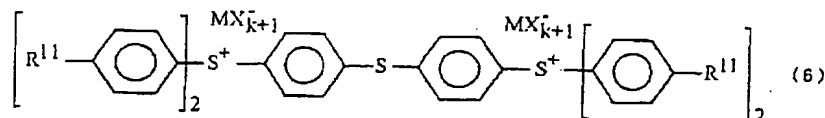
【0009】(B)活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物(以下、活性エネルギー線カチオン重合開始剤という)としては、後述するような公知の多種多様なカチオン性光重合開始剤を用いることができる。これらの開始剤の中でも、好ましいものは、ジアリールヨードニウム塩およびトリアリールスルホニウム塩である。典型的な光重合開始剤を以下の一般式に示す。

【0010】

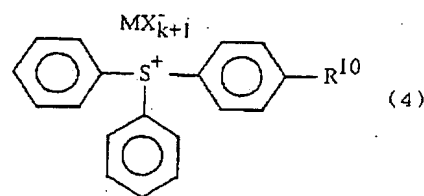
【化5】



【0011】

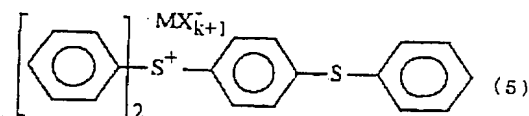


【化6】



【0012】

【化7】



【0013】

【化8】

上記式(3)～(6)において、 R^{10} は水素原子、炭素

数1～18個のアルキル基または炭素数1～18個のア

エート、4-（フェニルチオ）フェニルジフェニル
スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-（2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ）フェニルビス
（4-フルオロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロ
ホスフェート、4-（2-クロロ-4-ベンゾイルフェ
ニルチオ）フェニルビス（4-フルオロフェニル）スル
ホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-（2-ク
ロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ）フェニルジフェニ
ルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-（2-
クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ）フェニルジフェ
ニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-
（2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ）フェニ
ルビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホニウムヘキサ
フルオロホスフェート、4-（2-クロロ-4-ベンゾ
イルフェニルチオ）フェニルビス（4-ヒドロキシフェ
ニル）スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリ
フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、
トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネ
ート、（トリルクミル）ヨードニウムヘキサフルオロホ
スフェート、（トリルクミル）ヨードニウムヘキサフル
オロアンチモネート、（トリルクミル）ヨードニウムテ
トラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス（タ
ーシャリブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオ
ロホスフェート、ビス（ターシャリブチルフェニル）ヨ
ードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（ター
シャリブチルフェニル）ヨードニウムテトラキス（ペン
タフルオロフェニル）ボレート、ベンジル-4-ヒドロキ
シフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェ
ート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホ
ニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジルジメチ
ルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル
ジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、
p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルス
ルホニウムヘキサフルオロホスフェート、p-クロロベ
ンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘ
キサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニル
ジメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-
アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフル
オロアンチモネート、4-メトキシカルボニルオキシフ
ェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェ
ート、4-メトキシカルボニルオキシフェニルジメチル
スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-エトキ
シカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウムヘキ
サフルオロホスフェート、4-エトキシカルボニルオキ
シフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチ
モネート、 α -ナフチルメチルジメチルスルホニウムヘ
キサフルオロホスフェート、 α -ナフチルメチルジメチ
ルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 α -ナ
フチルメチルテトラメチレンスルホニウムヘキサフル
オロホスフェート、 α -ナフチルメチルテトラメチレン

ルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、シンナミルジメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、シンナミルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、シンナミルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、シンナミルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、N-(α -フェニルベンジル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、N-(α -フェニルベンジル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、N-シンナミル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、N-シンナミル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、N-(α -ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、N-(α -ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、N-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、N-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネートなど。

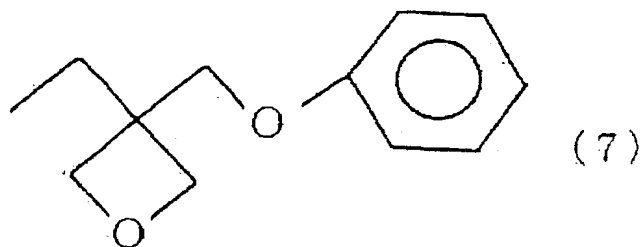
【0015】上記活性エネルギー線カチオン重合開始剤は、活性エネルギー線カチオン硬化型組成物の全量100重量部に対して、0.2~10重量部使用することが好ましく、0.5~5重量部使用することがさらに好ましい。開始剤の使用量が0.2重量部未満では重合が進

行し難く、10重量部を越えると硬化物の柔軟性に劣る。

【0016】本発明における組成物には、上記(A)成分および(B)成分の他に、さらに(C)成分として(A)成分以外のおキセタン環を有する化合物を含むことが好ましい。(C)成分としては分子中に1個以上のオキセタン環を有する化合物であれば特に限定なく使用できる。具体的には特開平8-85775号公報および特開平8-134405号公報等に記載された各種のオキセタン化合物が挙げられる。具体例を挙げれば、分子中にオキセタン環を1個有するオキセタン化合物としては、下記式(7)で表される3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、下記式(8)で表される3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン、下記式(9)で表される3-エチル-3-(ヒドロキシメチル)オキセタン等が挙げられる。また、分子中にオキセタン環を2個有する化合物としては、下記式(10)で表されるビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、下記式(11)で表される1,4-ビス[3-(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル]ベンゼン等が挙げられる。

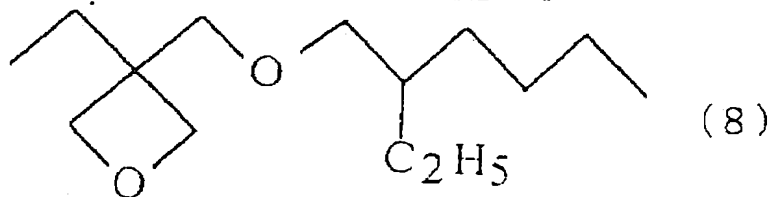
【0017】

【化9】



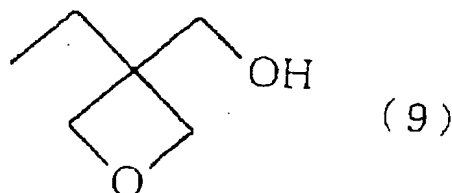
【0018】

【化10】



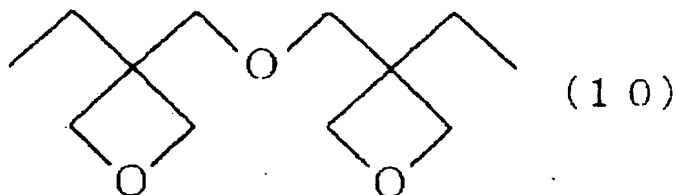
【0019】

【化11】



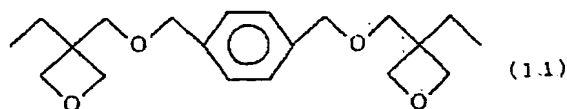
【0020】

【化12】



【0021】

【化13】



【0022】本発明における硬化型組成物には、上記以外に、3員環環状エーテルであるオキシラン環を有するエポキシ化合物を配合することができる。エポキシ化合物としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート（ユニオンカーバイド社製）およびビス-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）アジペート（ユニオンカーバイド社製）などの脂環式エポキシ化合物、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテルおよび1, 6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテルなどの脂肪族エポキシ化合物、ならびにビスフェノールAのグリシジルエーテルおよびノボラック樹脂やクレゾール樹脂のエピクロヒドリン変性物などの芳香族エポキシ化合物などが挙げられる。エポキシ化合物の使用量は、オキセタン化合物100重量部に対して5～95重量部であることが好ましい。また、その他の成分として、無機充填剤、染料、顔料、粘度調節剤、処理剤および紫外線遮断剤などを配合することができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。（A）成分として前記式（2）で表される2-（4-メトキシフェニル）-3, 3-ジメチルオキセタンを使用した。この化合物の合成方法を以下に示す。

Hu Xianming, Richard M. Kellogg, J. Synthesis 1995, 533-538頁に記述されている方法を用いて、2-（4-メトキシフェニル）-3, 3-ジメチルオキセタンの合成を行った。その後、得られた2-（4-メトキシフェニル）-3, 3-ジメチルオキセタン溶液を水素化カルシウム存在下で減圧蒸留し、高純度の2-（4-メトキシフェニル）-3, 3-ジメチルオキセタンを得た。

【0024】実施例1

（A）成分として上記の方法で合成した2-（4-メトキシフェニル）-3, 3-ジメチルオキセタンを100

部（重量部、以下同じ）、および（B）成分としてUVI-6990（ユニオン・カーバイド日本（株）社製）2部を混合して活性エネルギー線硬化型組成物を調製した。

【0025】○硬化性

表面をクロメート処理されたアルミ板に調製した組成物を約20μmになるように塗布した後、120W/cmの高圧水銀灯を設置したコンベアタイプの紫外線照射装置（照射強度：296mW/cm²（80W/cm、ランプ高さ=10cm）、積算エネルギー：85.0mJ/cm²（80W/cm、ランプ高さ=10cm、コンベアスピード10m/min.））を用い、組成物を塗布したアルミ板をコンベアに乗せ、コンベアスピードを変化させて、組成物の表面から粘りがなくなる最大スピードを測定し、これを硬化性の評価とした。その結果を下記表1に示す。

【0026】○密着性

得られた硬化膜を、1mm間隔で基盤目に切り込みを入れ、JIS K5400に記載の方法で密着性を評価した。なお、表1における○、△および×は以下の状況を意味する。

○：ほとんど剥がれ無し、△：50%以上残る、×：50%を超えて剥がれる

【0027】実施例2～5

（A）成分として2-（4-メトキシフェニル）-3, 3-ジメチルオキセタン、（B）成分としてUVI-6990、（C）成分として前記式（10）または前記式（11）で表されるオキセタン化合物を使用し、表1に示した組成で混合して活性エネルギー線硬化型組成物を調製した。調製した組成物について実施例1と同様に評価を行い、その結果を表1に示す。

【0028】比較例1～3

（B）成分としてUVI-6990、（C）成分として前記式（10）または前記式（11）で表されるオキセタン化合物を使用し、表1に示した組成で混合して活性エネルギー線硬化型組成物を調製した。得られた組成物について実施例1と同様に評価を行い、その結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

【表1】

実施例	(A) [重量部]	(B) [重量部]	(C) [重量部]	硬化性 m/min.	密着性
1	式(2)の 化合物 [100]	UVI-6990 [2]	—	60以上	○
2	式(2)の 化合物 [20]	同上 [2]	式(10)の 化合物 [80]	60以上	○
3	式(2)の 化合物 [40]	同上 [2]	式(10)の 化合物 [60]	60以上	○
4	式(2)の 化合物 [20]	同上 [4]	式(11)の 化合物 [80]	60以上	○
5	式(2)の 化合物 [40]	同上 [4]	式(11)の 化合物 [60]	60以上	○
比較例					
1	—	UVI-6990 [2]	式(10)の 化合物 [100]	5以下	—
2	—	同上 [4]	式(10)の 化合物 [100]	5	○
3	—	同上 [4]	式(11)の 化合物 [100]	5	○

【0030】

【発明の効果】本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、紫外線または電子線等の活性エネルギー線照射により速やかに硬化し、かつ、密着性に優れた性質を有する

ものであるため、塗料・コーティング剤、フィルム・シート状材料、成形材料および接着剤などに好適に利用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J005 AA07 AA09 BA00 BB01 BB02
4J038 DF021 KA03 NA12 NA23
PA17 PC02

